

別紙 1

論文の内容の要旨

論文題目	発光素子応用に向けたチオシリケート蛍光体に関する研究
学 位 申 請 者	七 井 靖

省エネルギー化が求められている照明や発光素子、光通信などの分野において、より高い機能を持った蛍光体研究の重要性はますます高まっている。例えば1996年に白色LEDが実用化されて以来、白色LEDの方式に適合する蛍光体の研究開発が盛んに行われている。近年では酸化物や窒化物、酸窒化物を用いた蛍光体が注目され研究されている。しかし、材料による発光色の制限や作製時のコストの面での課題から、様々な発光色が得られ、かつ比較的安価に作製できる材料が求められている。また、Si基板上に可視光域または光通信に適合する近赤外光域で発光する素子に関する研究も行われているが、蛍光体を用いた研究は少なく、より高効率な発光材料および素子が望まれている。

本研究では様々な発光素子への応用が可能な材料として、硫化物蛍光体化合物であるチオシリケート蛍光体に注目した。チオシリケート蛍光体はその組成にシリコン(Si)と硫黄(S)を含んだ結晶に希土類元素を賦活した蛍光体であり、青色光域から赤色光域および1.5 μm の近赤外光域で発光することが報告されている。また、1000℃から2000℃以上での焼成が必要な酸化物、窒化物および酸窒化物に比べて低温で合成できるため、作製も容易である。さらに、Siを組成に含むことからSi基板表面に直接チオシリケート蛍光体を作製することが可能であり、蛍光体を用いたSi基板上光源への応用も期待される材料である。

しかしながら、現在Si基板上への作製に成功しているチオシリケート蛍光体の内部量子効率は2%と低効率であり、より高効率に発光するチオシリケート蛍光体のSi基板上への作製が望まれる。また、既存のチオシリケート蛍光体では黄色光域から赤色域で発光する材料の安定性が低く、より高安定なチオシリケート蛍光体の探索も必要である。本研究では様々な発光素子へのチオシリケート蛍光体の応用に向けて、高効率で発光する $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 緑色蛍光体粉末およびSi基板上蛍光体層を作製し、それらの結晶構造

および発光特性について評価した。さらに、Si基板上 (Ba,Eu)Si₂S₅ 蛍光体層を用いた無機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を試作しELスペクトルの測定を行った。また、高安定な新規チオシリケート蛍光体の探索を行うことで(Gd,Ce)₄(SiS₄)₃ および(Y,Ce)₄(SiS₄)₃ 蛍光体を見出し、結晶構造、発光特性および耐水性を評価した。

(Ba,Eu)Si₂S₅ 蛍光体粉末は真空下での固相反応法により作製した。これまで属する空間群が不明であったBaSi₂S₅ および(Ba,Eu)Si₂S₅ 結晶について粉末X線回折(XRD)測定結果とSrSi₂S₅ 結晶との比較により、空間群C2 に属する単斜晶系の結晶であることを明らかにした。XRD の結果からその格子定数を見積もり、イオン半径の違いからBaSi₂S₅ に対してEuSi₂S₅の格子定数 a , b , c はそれぞれ2.4%, 2.5%, 2.9%減少することを明らかにした。また、BaSi₂S₅ 結晶内にSi₄S₁₀⁴⁻ アニオン構造が存在することを振動スペクトル測定によって示した。

(Ba,Eu)Si₂S₅ 蛍光体粉末の発光(PL)スペクトル、発光励起(PLE)スペクトル、内部量子効率測定を行うことで発光特性のEu²⁺ 濃度依存性を明らかにした。いずれの試料でもEu²⁺ の4f⁶5d-4f⁷ 遷移による緑色発光が得られ、その内部量子効率は最大52%に達した。また、PL ピーク波長のEu²⁺ 濃度依存性が2種のサイトの存在に起因することを時間分解PLスペクトルと発光減衰測定から明らかにした。さらに、(Ba,Eu)Si₂S₅ 蛍光体をSi基板上へ作製する手法を確立し、それを用いた無機EL素子を試作した。その結果粉末試料と一致する緑色発光を示すELスペクトルを得ることに成功し、チオシリケート蛍光体のSi基板上光源への応用の可能性を示した。

希土類チオシリケートであるEu₂SiS₄ の高い化学的安定性に着目し、希土類チオシリケートを用いた蛍光体母体結晶の探索を行った。真空下での固相反応法による試料合成とXRD による評価から、蛍光体母体結晶となりうる単斜晶系(空間群 $P2_1/n$)のGd₄(SiS₄)₃ およびY₄(SiS₄)₃ の単相試料作製法の確立に成功し、発光中心Ce³⁺ で賦活された(Gd,Ce)₄(SiS₄)₃ および(Y,Ce)₄(SiS₄)₃ 蛍光体を見出した。

PL スペクトル、PLE スペクトル、内部量子効率測定を行うことで発光特性のCe³⁺ 濃度依存性を明らかにした。いずれの試料でも白色LEDの励起可能波長範囲(365 nmから470 nm)の励起光でCe³⁺ の5d-4f 遷移による橙色発光が生じる。これら蛍光体の光吸収にはCe³⁺ の直接励起のみならず、チオシリケート母体結晶による間接励起も寄与していることを明らかにした。間接励起における発光の内部量子効率は(Gd,Ce)₄(SiS₄)₃ で最大39%, (Y,Ce)₄(SiS₄)₃ で最大62%に達した。この内部量子効率は蛍光体の蒸留水への浸漬前後でも変化が見られず、本研究により高効率かつ高安定なチオシリケート蛍光体を実現するに至った。さらに、PL およびPLE スペクトル内に含まれる複数のスペクトル成分の存在を時間分解PL スペクトル測定、発光減衰曲線、20 KでのPL およびPLE スペクトル測定により明らかにした。少なくとも2通りの結晶位置にCe³⁺ があり、それらの発光波長が30nm異なっていることがわかった。

論文審査の結果の要旨

学位申請者氏名 七井 靖

審査委員主査 奥野 剛史

委員 田中 勝己

委員 一色 秀夫

委員 内田 和男

委員 中村 仁

本論文は、ケイ素(Si)と硫黄(S)を含んだ化合物であるチオシリケート材料が、発光素子として応用可能な新たな蛍光体となりうることを見出したものである。現在実用に供されている蛍光体は、発光効率、化学的安定性、演色性、製造コストなどの面でさらなる改善が求められている。また、蛍光体は光励起によって使われることが大部分で、自発光デバイスとしては用いられていない。本論文では、硫化物化合物であるチオシリケート材料に、希土類元素を添加した蛍光体を新たに作り出した。内部量子効率は最高62%に達し、緑色発光する自発光デバイスの試作に成功した。各章の構成は以下になっている。

第1章では、研究背景となる様々な蛍光体について概観し、現在の問題点を記している。そして、硫化物蛍光体の特徴とこれまでの研究例についてレビューし、本論文の位置付けを示している。

第2章では、これまでに結晶系が定まっていなかったチオシリケート材料 BaSi_2S_5 の作製法を確立し、その結晶構造が空間群 $C2$ に属する単斜晶系であることを明らかにしている。さらに、BaをEuで連続的に置換することにより、単斜晶系を保ったまま格子定数を最大2.9%まで単調に変化させられることを示している。また、振動スペクトル測定から結晶内に $\text{Si}_4\text{S}_{10}^{4-}$ アニオン構造を含んでいることを実証している。

第3章では、第2章で実現した $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 粉末が量子効率52%の緑色蛍光体となることを示している。BaとEuの混晶比を変化させることによって発光のピーク波長が500から523nmの範囲で変化すること、および、それが2種のEu発光サイトの存在に起因するものであることを、蛍光寿命の時間減衰測定などの手法により説明している。

第4章では、 $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 緑色蛍光体をシリコン基板上に形成することに成功している。 BaS と EuS を原料とし、見い出した適当な熱処理条件下で基板からの原子移動によりシリコンを取り込んでチオシリケート蛍光体を作製している。粉末X線回折や発光スペクトル測定の結果などから、得られた $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 蛍光体中の Eu 濃度を0.01程度と見積もっている。

第5章では、 BaSi_2S_5 などのアルカリ土類チオシリケート材料よりも高い化学的安定性をもつと考えられる、希土類チオシリケート材料を探索している。過去の報告例の調査と希土類元素の性質に関する考察から、いくつかの候補物質の試作と作製条件の最適化を行い、単斜晶系の $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$ および $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ が有望な蛍光体母体材料となりうることを見い出している。空間群は $P2_1/n$ に属する。前者は磁性材料としての報告がなされていただけで、光材料としては全く知られていなかったものである。また後者は本論文ではじめて報告する材料である。

第6章では、第5章で見い出した希土類チオシリケート材料 $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$ および $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ に Ce を添加した蛍光体を作製している。 $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$ では Gd を置換して Ce を0.1 まで、 $\text{Y}_4(\text{SiS}_4)_3$ では Y を置換して Ce を0.3まで、単斜晶系を保ったまま添加できることを示している。

第7章では、第6章で作製した $(\text{Gd}, \text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ および $(\text{Y}, \text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ がいずれも黄色蛍光体であることを示している。母体の間接励起および Ce の直接励起の両方によって、300から500nmという近紫外から青色の発光ダイオードで効率よく励起できるスペクトルを持っていること、間接励起と直接励起で効率が変わらないこと、量子効率が最高62%に達することなどの優れた性能を得ている。蛍光体母体を間接的に励起して発光中心のイオンを高い効率で発光させられることを実証している。今後様々な発光中心を用いて様々な発光色の蛍光体を実現しうることを示している。

第8章では、蒸留水への浸漬試験により希土類チオシリケート蛍光体の高い耐水性を示している。 BaSi_2S_5 などのアルカリ土類チオシリケート材料では加水分解によって発光効率が100分の1程度に低下してしまうが、希土類チオシリケートでは変化は10%以内であった。第5章で考察した期待どおりの結果が得られていることを示している。

第9章では、チオシリケート蛍光体による電界発光素子を試作している。第4章で成功したシリコン基板上の $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Si}_2\text{S}_5$ 蛍光体を用いた素子構造を考案し、絶縁層および電極を追加で付加している。電界を印加することにより緑色に発光する自発光デバイスを得ている。シリコン基板上に作製した素子であるため、将来の光電子複合素子への応用可能性を示すものである。

第10章では、本論文全体をまとめて、チオシリケート蛍光体が、新しい蛍光体の応用の可能性を開く有望な材料であることを記している。

以上より本論文は、本学術分野の発展に寄与するものであり、博士(工学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。